

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-115976

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/768

C 2 3 C 16/40

16/50

H 0 1 L 21/31

C

H 0 1 L 21/ 90

K

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-247388

(22) 出願日 平成6年(1994)10月13日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 長谷川 利昭

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

株式会社内

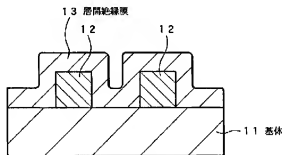
(74) 代理人 弁理士 船橋 國則

## (54) 【発明の名称】 低誘電体膜の形成方法

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、化学的気相成長法における原料ガスを変えることで、フッ素濃度とカバリッジ性の制御を両立させた低誘電率のS i O F膜の形成を図るとともに、成膜時に発生するパーティクルからの汚染の低減を図る。

【構成】 化学的気相成長法によって、基体11の表面にS i O F膜からなる層間絶縁膜13を成膜する方法であって、化学的気相成長の原料ガスに、少なくとも、ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガス(S i H Fガス)と、酸素を含むガス(酸化剤)として、例えば水素と酸素とからなる分子で構成されるガスを用いる。また上記S i H Fガスと上記酸化剤とともに、ホリシランガスを用いることで、フッ素の含有量を制御する。そして化学的気相成長法は、熱分解反応による化学的気相成長装置またはリモートプラズマCVD装置によって行う。



本発明の第1実施例の概略構成図

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的気相成長法によって、基体表面にフッ素を含む酸化ケイ素膜を成膜する低誘電体膜の形成方法において、

化学的気相成長における原料ガスには、少なくとも、ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガスと酸素を含むガスとからなる酸化剤とを用いることを特徴とする低誘電体膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の低誘電体膜の形成方法において、

化学的気相成長における原料ガスに、前記ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガスと前記酸化剤とともに、ボリシランガスを用いることを特徴とする低誘電体膜の形成方法。

【請求項3】 請求項2記載の低誘電体膜の形成方法において、

前記ボリシランガスの流量を $x$ 、前記ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガスの流量を $y$ として、 $0 < 1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係満足する状態で、該ボリシランガスと該ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガスとを化学的気相成長反応を起こさせる雰囲気に供給することを特徴とする低誘電体膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1〜請求項3のうちのいずれか1項に記載の低誘電体膜の形成方法において、

前記酸化剤は、水素と酸素とからなる分子で構成されるガスとからなることを特徴とする低誘電体膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1〜請求項4のうちのいずれか1項に記載の低誘電体膜の形成方法において、

前記化学的気相成長法は、熱分解反応による化学的気相成長装置またはリモートプラズマCVD装置によって行うことを特徴とする低誘電体膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の層間絶縁膜等に用いられる低誘電体膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の細線化、低消費電力化および高速動作化にともない、層間絶縁膜の低誘電率化が検討されている。とくに酸化ケイ素膜中に数パーセントのフッ素原子を導入した膜（以下SiOF膜と記す）が注目されている。このSiOF膜の比誘電率（3.0〜3.5）は酸化ケイ素膜（以下SiO<sub>2</sub>膜と記す）の比誘電率（3.8〜4.0）よりも低くなる。このような低誘電率を有するF-SiO<sub>2</sub>膜は、ケイ素と酸素との結合の一部の代わりにケイ素とフッ素との結合をすることによって実現されている。例えば、モノシラン（SiH<sub>4</sub>）ガスまたはテトラエトキシシラン（TEOS）ガスと、酸化剤となる酸素（O<sub>2</sub>）と、フッ素原子源に

2

るテトラフロロメタン（CF<sub>4</sub>）またはヘキサフルオロエタン（C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>）とを原料ガスに用いた化学的気相成長法によって成膜される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記成膜方法で形成したSiOF膜は、SiH<sub>4</sub>またはTEOSと、O<sub>2</sub>との反応によるデポジション効果と、CF<sub>4</sub>またはC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>によるエッチング効果との競合反応による。このため、フッ素濃度とカバリッジ性の制御を両立させることが難しい。フッ素濃度が所望の値に制御できないと、所望の比誘電率を有する膜が形成できなくなる。またカバリッジ性が悪化すると、例えばSiOF膜を配線間に埋め込む場合には、配線間に十分に埋め込むことができない。このため、配線間容量の低減が十分にできなくなる。このカバリッジ性の悪化は、酸化剤に酸素ガスを用いていることに起因する。

【0004】そしてエッチング効果を出すためにはプラズマ反応が必要になる。そのため、パーティクルが発生し易いプラズマ装置でデポジションしなければならぬので、品質の高い膜を成膜することが困難になる。それを解決するには、パーティクルが発生しない装置でデポジションするか、プラズマ装置内のパーティクルの発生を無くする必要がある。

【0005】本発明は、フッ素濃度の制御とカバリッジ性の制御とが可能なフッ素を含む酸化シリコン膜からなる低誘電体膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するためになされた低誘電体膜の形成方法である。すなわち、化学的気相成長法によって、基体表面にSiOF膜を成膜する低誘電体膜の形成方法であって、化学的気相成長における原料ガスには、少なくとも、ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガス（以下、SiHFガスと記す）と、酸素を含むガスとからなる酸化剤とを用いる。

【0007】さらに化学的気相成長における原料ガスに、上記SiHFガスと上記酸化剤とともに、ボリシランガスを用いる。ボリシランガスとしては、例えばモノシラン（SiH<sub>4</sub>）ガス、ジシラン（Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>）ガス、トリシラン（Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>）ガス等のSi<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>（ $n=1, 2, 3, \dots$ ）で示されるガスおよびケイ素が環状に結合しているSi<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>（ $n=1, 2, 3, \dots$ ）で示されるガスがある。そして、上記ボリシランガスの流量を $x$ 、上記SiHFガスの流量を $y$ として、 $0 < 1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係満足する状態で、ボリシランガスとSiHFガスとを化学的気相成長反応を起こさせる雰囲気供給する。その際、もし $y/2(x+y)$ が0.1以下の場合にはフッ素が少な過ぎる比誘電率が十分に下がらなくなる。一方、 $y/2(x+y)$ が0.3以上の場合にはフッ素が

含まれ過ぎて膜が脆くなるので、膜質が悪化する。  
【0008】上記酸化剤には、水素と酸素とからなる分子で構成されるガスを用いる。

【0009】上記化学的気相成長法は、熱分解反応による化学的気相成長装置またはリモートプラズマCVD装置によって行う。

【0010】

【作用】上記低誘電体膜の形成方法では、原料ガスに、SiHFガスと、酸素を含むガスからなる酸化剤とを用いる化学的気相成長によってSiOF膜を成膜する。このSiHFガスにはケイ素(Si)とフッ素(F)との結合があることから、ケイ素(Si)と水素(H)との結合が外れて、その水素が外れた部分に酸素(O)が結合する。またフッ素源に炭素系のガスを用いていないことから、SiOF膜には炭素が入り込まない。そのため、良質なSiOF膜になる。

【0011】化学的気相成長における原料ガスに、上記SiHFガスと上記酸化剤とともにボリシランガスを用いることから、SiHFガスとボリシランガスとの流量を制御することによって、フッ素の含有量が制御される。その制御方法は、上記ボリシランガスの流量をx、上記ケイ素とフッ素とからなる分子で構成されるガスの流量をyとして、 $0.1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係を満足する状態で、ボリシランガスとSiHFガスとを化学的気相成長反応を起こさせる雰囲気中に供給することで行う。

【0012】さらに、酸化剤に水素と酸素とからなる分子で構成されるガスとして、例えばH<sub>2</sub>OまたはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からなるガスを用いることから、化学的気相成長反応の際に、SiHFガスの水素がH<sub>2</sub>OガスおよびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガスの水酸基に置きかわる。そして置きかわった水酸基が脱水縮合してSiHFガスが高分子化する。そのため、高流動性のSiOF膜になるので、そのSiOF膜で形成される層間絶縁膜はバリア性が高くなる。

【0013】上記化学的気相成長法は、熱分解反応による化学的気相成長装置またはリモートプラズマCVD装置によって行うことから、従来のプラズマCVD装置のようなパーティクルの発生が少なくなる。このため、パーティクルに汚染されない良質な膜が成膜される。

【0014】

【実施例】本発明の第1実施例を図1の形成方法の概略構成図によって説明する。図では、配線を覆う状態に形成した低誘電体膜(例えば比誘電率 $\epsilon=3.0 \sim 3.5$ )からなる層間絶縁膜の形成方法を示す。

【0015】図1に示すように、基体11上には配線12が形成されている。このような基体11上に、化学的気相成長法によって、上記配線12覆う状態にフッ素を含む酸化ケイ素(SiOF)を堆積してなる低誘電体膜(以下、層間絶縁膜と記す)13を形成する。この層間絶縁膜13は、例えば比誘電率 $\epsilon=3.0 \sim 3.5$ 程度

の膜として形成される。

【0016】上記化学的気相成長法は、例えば熱分解反応による化学的気相成長装置によって行う。その原料ガスには、流量が50sccmのモノシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスと流量が150sccmのジフロロシラン(SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガスと流量が50sccmの酸素ガスとを用いる。また成膜温度を300℃～500℃の範囲の所定温度として例えば400℃に設定し、成膜雰囲気圧力を50Paに設定する。

【0017】上記化学的気相成長では、ジフロロシラン(SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガスを用いるが、この他のフッ素で置換されたボリシラン(Si<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>F<sub>2</sub>)ガス(ここで2m+2=i+j、m=2, 3, ...)を用いることも可能である。

【0018】上記化学的気相成長における原料ガスには、SiHFガスと酸化剤となる酸素の他に、ボリシランガスの一種であるモノシランガスを用いているが、このボリシランガスとして、例えばジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、トリシラン(Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)等を含むSi<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>(n=1, 2, 3, ...)で示されるガスおよびケイ素が環状に結合しているSi<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(n=1, 2, 3, ...)で示されるガスを用いることが可能である。

【0019】上記化学的気相成長法でフッ素含有量の制御方法を以下に説明する。ボリシランガスの流量をx、SiHFガスの流量をyとする。そして、 $0.1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係を満足する範囲で、ボリシランガスの流量とSiHFガスの流量とを調節する。このようにして、原料ガスを化学的気相成長反応を起こさせる雰囲気中に供給することで、層間絶縁膜13中に含まれるフッ素量を調節する。

【0020】上記低誘電体膜の形成方法では、原料ガスに、SiHFガスと、酸素を含むガスからなる酸化剤とを用いる化学的気相成長によってSiOFからなる層間絶縁膜13を成膜する。このSiHFガスにはケイ素(Si)とフッ素(F)との結合とその結合より弱い結合のケイ素と水素との結合がある。そのため、ケイ素(Si)に結合している水素(H)が外れて、その水素が外れた部分に酸素(O)が結合する。またフッ素源に炭素系のガスを用いていないことから、層間絶縁膜13には炭素が入り込まない。そのため、良質な層間絶縁膜13になる。

【0021】さらに上記説明したように、上記SiHFガスの流量yと、ボリシランガスの流量xとを制御することによって、層間絶縁膜13中に含まれるフッ素量が制御される。その際、 $0.1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係を満足するように各ガス流量を調節する。もし、 $y/2(x+y)$ が0.1以下の場合にはフッ素が少な過ぎて比誘電率が十分に下がらなくなる。一方、 $y/2(x+y)$ が0.3以上の場合にはフッ素が含まれ

過ぎて膜が脆くなるので、膜質が悪化する。したがって、上記関係式に表したような関係を満足しなければならない。

【0022】次に第2実施例を図2の形成方法の概略構成図によって説明する。図では上記第1実施例で接続したのと同様の構成部品には同一の符号を付す。

【0023】図2に示すように、基体11上には配線12が形成されている。このような基体11上に、化学的気相成長法によって、上記配線12覆う状態に表面がほぼ平坦化されたSiOFからなる層間絶縁膜13を形成する。この化学的気相成長法では熱分解反応による化学的気相成長装置を用いる。そして原料ガスには、流量が50sccmのモノシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスと流量が150sccmのジフロロシラン(SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガスと流量が500sccmの酸化剤となる過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)ガスとを用いる。また成膜温度を0℃~100℃の範囲の所定温度として例えば50℃に設定し、成膜雰囲気圧力を50Paに設定する。上記酸化剤には、水素と酸素とからなる分子で構成されるガスとしてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガスをを用いたが、例えばH<sub>2</sub>Oガスをを用いることも可能である。

【0024】また上記第1実施例と同様に、ジフロロシラン(SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)ガスのかわりに他のフッ素で置換されたポリシラン(Si<sub>1-x</sub>H<sub>2x</sub>F<sub>2x</sub>)ガスを用いてもよい。さらにモノシランガスのかわりに他のポリシランガスを用いてもよい。

【0025】また、層間絶縁膜中に含まれるフッ素量の制御方法は、上記第1実施例で説明したと同様に行えばよい。

【0026】上記第2実施例では、酸化剤に水素と酸素とからなる分子で構成されるガスとして、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>Oからなるガスを用いることから、化学的気相成長反応の際に、SiHFガスの水素がH<sub>2</sub>OガスおよびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ガスの水酸基に置きかわる。そして置きかわった水酸基が脱水縮合してSiHFガスが高分子化する。そのため、高流動性のSiOF膜になるので、そのSiOF膜で形成される層間絶縁膜13はカバリッジ性が高くなる。

【0027】上記第1、第2実施例では、熱分解反応による化学的気相成長装置によって化学的気相成長法を行ったが、例えばリモートプラズマCVD装置によって行うことも可能である。この場合も、熱分解反応による化

学的気相成長装置のように、パーティクルの発生が少ないので、パーティクルに汚染されない良質な層間絶縁膜が成膜される。

【0028】

【発明の効果】以上、説明したように本発明の低誘電体膜の形成方法によれば、原料ガスに、ケイ素と水素とフッ素とからなる分子で構成されるガス(SiHFガス)と酸素を含むガスからなる酸化剤とを用いた化学的気相成長によって成膜するので、原料ガスには初めからケイ素原子とフッ素原子との結合が存在する。そのため、フッ素源として炭素系のガスをを用いる必要がないので、炭素が入り込まない良質なSiOF膜を形成することが可能になる。

【0029】さらに化学的気相成長における原料ガスに、上記SiHFガスと上記酸化剤とともにポリシランガスを用いる方法によれば、SiHFガスとポリシランガスとの各流量を制御することによって、フッ素の含有量を制御することができる。そのため、SiOF膜の比誘電率を所望の値に制御することが可能になる。そしてポリシランガスの流量をx、SiHFガスの流量をyとして、 $0.1 < y/2(x+y) < 0.3$ なる関係を満たす状態にガスの供給を制御する方法によれば、比誘電率および膜質に優れたSiOF膜を形成することができ

る。

【0030】酸化剤に水素と酸素とからなる分子で構成されるガスとして、例えばH<sub>2</sub>OまたはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>からなるガスをを用いた方法によれば、堆積される膜が高流動性のSiOF膜になるので、カバリッジ性の向上が図れる。

【0031】上記化学的気相成長法を熱分解反応による化学的気相成長装置またはリモートプラズマCVD装置によって行う方法によれば、従来のプラズマCVD装置のようなパーティクルの発生が少なくなる。このため、パーティクルに汚染されていない高品質な膜を形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例の概略構成図である。

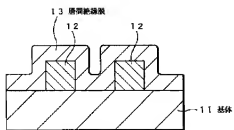
【図2】本発明の第2実施例の概略構成図である。

【符号の説明】

11 基体

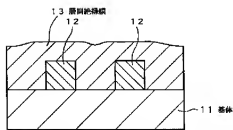
13 層間絶縁膜

【図1】



本発明の第1実施例の概略構成図

【図2】



本発明の第2実施例の概略構成図

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/316

識別記号

片内整理番号

X

F I

技術表示箇所